

УДК 621.382

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕДИ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИС СВЧ

И. В. Перинская, В. В. Перинский

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
10054, Саратов, ул. Политехническая, д.77

Статья поступила в редакцию 17 января 2019 г.

Аннотация. Показано, что эффект химической пассивации металлов: алюминия, титана, хрома – коррелирует с изменением примесного состава ионно-имплантированных аргоном материалов и, в первую очередь, с повышением концентрации углерода, а также с объемными наноструктурными превращениями, проявляющимися в аморфизации либо диспергировании металлов, и дальнейшим формированием точечных кристаллических и сферолитных включений. Интерес представляет применение этого метода для защиты медных покрытий, т.к. их низкая коррозионная стойкость является основным фактором, ограничивающим возможные области применения этих покрытий и, в частности, использование их без защиты пленками редких и драгоценных металлов. Предложен способ получения композитного покрытия на основе «толстых» (12 мкм) слоев меди, применяемых в ИС СВЧ ионно-лучевым модифицированием ионами аргона, исследованы коррозионная стойкость микрополосковых линий на их основе.

Ключевые слова: ионно-лучевое модифицирование, ионная имплантация, наноразмерное беспористое углеродное покрытие, коррозионная стойкость, «толстые» (12 мкм) слои меди.

Abstract. Effect of chemical passivation of metals: aluminum, the titan, chrome – correlates with change of impurity composition of the materials ion-implanted by argon and, first of all, with increase in concentration of carbon and also with the volume nanostructural transformations which are shown in amorphicity or dispersion of metals and further formation of pointed crystal and sferolitny inclusions. Application of this method is of interest to protection of copper coverings since their

low corrosion resistance is the major factor limiting possible scopes of these coverings and, in particular, their use without protection with films of rare and precious metals. The way of receiving a composite covering on the basis of «thick» (12 microns) the layers of copper applied in IS microwave oven by ion-beam modifying by argon ions is offered are investigated corrosion resistance of microstrip lines on their basis. The hypothesis of use of the ion-modified copper as a gold analog in microwave oven microelectronics devices is stated. Dust removal of a surface of products in the course of ionic radiation as dust particles, impenetrable for ions, lead at chemical etching of coverings to emergence of numerous protrav and a time is important for technological applications of ion-beam passivation. For the solution of this task at the high general level of electronic hygiene, it is necessary to apply implantation of more high-energy ions, repeated ion-beam modifying , pulse vibration in the course of implantation.

Keywords: ion-beam modifying, ionic implantation, nanodimensional pore-free carbon covering, corrosion resistance, «thick» (12 microns) copper layers.

1. Введение

Исследования последних лет подтвердили высокую эффективность имплантационных методов защиты металлических изделий от коррозии [1,2].

Известна возможность аномально сильной химической пассивации поверхности « тонких» слоев металлов ионным пучком [3-5], что может быть использовано для защиты изделий от воздействия внешней агрессивной среды. Химические эффекты, наблюдающиеся в металлах при их ионной имплантации, многообразны и по многим признакам сходны с известным эффектом неокисляемости ультрадисперсных форм простых веществ с поверхности космических тел («лунных» материалов) [6]. Современная интерпретация этих эффектов связывает их с изменением уровня адсорбции углерода, наноструктурными и структурно-химическими превращениями [3-5].

2. Методика эксперимента

Авторами [3-5] изучались наноструктурные превращения в имплантированных металлических слоях, обуславливающие их ионно-стимулированную химическую пассивацию. Исследовались пленки алюминия, титана, хрома, пермаллоя (80% Ni - 20% Fe) толщиной 0,14-0,30 мкм на ситалловых и стеклянных подложках, полученные магнетронным распылением в вакууме с напуском аргона до давления 10^{-1} Па. Электронографические исследования выполнялись на пленках толщиной 40-60 нм, осажденных на свежие сколы кристаллов хлорида натрия и перенесенных на электролитические сетки для исключения эффектов перераспределения примесей при ионном облучении.

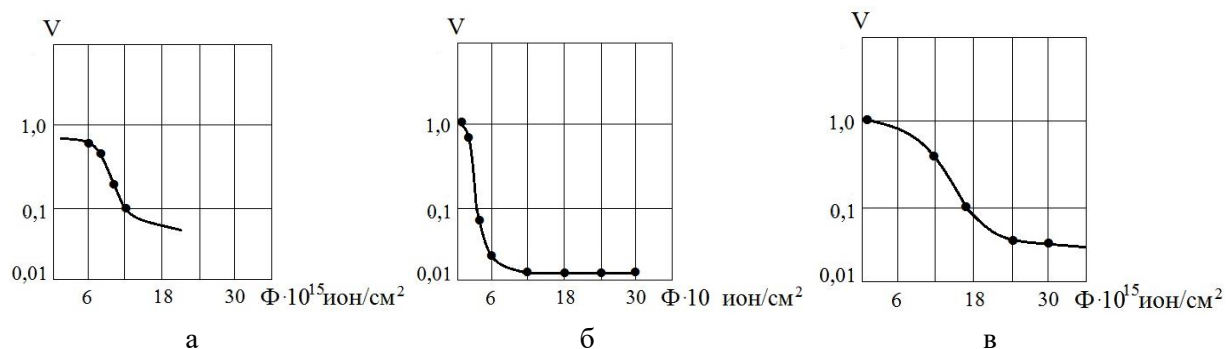


Рис. 1. Зависимость нормированной скорости травления металлов от дозы ионов аргона ($U_{уск} = 75$ кВ): а- алюминий; б- титан; в- хром
●- средние значения по 120 образцам

Имплантация ионов аргона с ускоряющим напряжением ($U_{уск}$) 75кВ дозами (Φ) $6 \cdot 10^{14}$ - $2 \cdot 10^{16}$ ион/см² проводилась на установке ионного легирования типа «Везувий» в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па без специального подогрева образцов, с контролируемым напуском углеродсодержащего (CO₂) газа. Плотность тока ионов не превышала 0,2 мкА/см². Послойный элементарный анализ имплантированных покрытий выполнялся методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на электронном Оже-спектрометре РН1-545 А. Структурно-морфологические характеристики контролировались на электронных микроскопах Tesla BS-540 и УЭВМ-100 на просвет и методом снятия реплик. Степень химической пассивации имплантированных образцов

описывалась нормированной скоростью травления в стандартных жидкостных травителях как $V=V_{обл}/V_o$ (рис.1).

3. Анализ результатов

Проведенные эксперименты позволили установить, что по влиянию ионной имплантации на химические свойства тонких слоев металлов могут быть выделены три существенно различные области режимов облучения. В области малых доз ($\Phi < 6 \cdot 10^{15}$ ион/см²) изменение химических свойств незначительно $V \sim 1$. Промежуточная область ($\Phi = 6 \cdot 10^{15} - 1,0 \cdot 10^{16}$ ион/см²) характеризуется экспоненциально быстрым уменьшением параметра V . В области больших доз ($\Phi > 1 \cdot 10^{16}$ ион/см²) параметр V достигает значения $\sim 10^{-3}$ и выходит на насыщение. Изучение образцов на сканирующем электронном микроскопе JSM-35 свидетельствует о формировании отвесного края травления на границе облученной и необлученной областей на глубину, соответствующую среднему проецированному пробегу внедренных ионов ($d \sim 60$ нм). Пороговая доза пассивации зависит от плотности тока ионов и при ее увеличении более $0,4$ мкА/см² смещается в область больших доз. Ионная имплантация приводит к существенным изменениям элементного состава. В частности методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), после облучения ионами аргона с ускоряющим напряжением 75 кВ и дозой $2 \cdot 10^{16}$ ион/см² во всех образцах наблюдается повышение концентрации углерода на поверхности металлических слоев на $20-30\%$. Перераспределение примесей кислорода и азота зависит от химической природы материала мишеней. Так, в пленках хрома наблюдается обеднение имплантированной области азотом и кислородом и их радиационно-стимулированная диффузия вглубь образцов. В имплантированных слоях пермаллоя также уменьшается концентрация азота, однако концентрация кислорода увеличивается в два раза. По форме пиков в Оже-спектре установлено, что углерод в имплантированных слоях находится в связанном состоянии, предположительно в форме карбидов металлов. Повышение концентрации углерода на поверхности имплантированных слоев

может быть связано с его сегрегацией из объема металла, а также с конденсацией углеродсодержащих фрагментов из атмосферы вакуумной камеры, содержащей CO_2 -газ.

При пассивирующей ионно-лучевой обработке происходит значительное изменение структурно-морфологических характеристик металлических слоев, коррелирующих с дозовой зависимостью нормированной скорости химического травления. Так же, как и характер зависимости $V(\Phi)$, эти изменения качественно одинаковы для всех исследованных металлов.

Анализ результатов электронографических исследований свидетельствует, что при облучении ионами аргона дозой $6 \cdot 10^{15}$ ион/см² в пленках титана, имеющих в исходном состоянии поликристаллическую структуру, происходит уменьшение размера зерна до 80-100 нм.

Существенно, что в этих режимах облучения для пленок алюминия зарегистрирован переход в ультрадисперсное либо в аморфное состояние. Увеличение дозы облучения до $1,2 \cdot 10^{16}$ ион/см² стимулирует процесс рекристаллизации и зарождение точечных монокристаллических включений (для алюминия) либо сферолитных образований (для титана). При дозе ионов, соответствующей максимальной химической пассивации ($2 \cdot 10^{16}$ ион/см²), концентрация включений увеличивается до 10^7 см⁻², происходит их коалесценция в более крупные образования, укрупнение размеров зерен и формирование текстурированных областей. Установлено также, что процесс ионно-стимулированной перестройки структуры материала мишеней не приводит к образованию новых фаз.

Представленные результаты не противоречат предположению, что эффект химической пассивации связан с формированием на поверхности облученного материала защитных полимерных слоев [3-5]. Однако данные электронно-микроскопических исследований указывают и на объемный характер проявления эффекта и его корреляцию с процессами ионно-стимулированной перестройки структуры имплантированных слоев. Влияние этих эффектов может быть как непосредственным, например, из-за

возникновения химически инертных субструктур материала, так и опосредованным через некоторые сопутствующие явления, одним из которых может быть возникновение внутренних сжимающих напряжений [1].

Таким образом, величина эффекта химической пассивации металлов коррелирует с изменением примесного состава имплантированных металлов и, в первую очередь, с повышением концентрации углерода, а также с объемными структурными превращениями, проявляющимися в аморфизации либо диспергировании материалов мишеней, и с дальнейшим формированием инфраструктуры точечных кристаллических и сферолитных включений.

Таблица 1. Нормированная скорость травления ионно-модифицированных слоев меди ($d=12$ мкм)

Тип иона	Ускоряющее напряжение, $U_{уск}$ кВ	Доза, Φ , мкКл/см ² (коэффициент перевода дозы: 1 мкКл/см ² = $6,23 \cdot 10^{12}$ ион/см ²)	Нормированная скорость травления, V
Ar ⁺	60	2000	0,40
N ₂ ⁺ +Ar ⁺	75+60	2000+2000	0,15
Ar ⁺	60	3000	0,20
N ₂ ⁺ +Ar ⁺	75+60	3000+3000	0,10

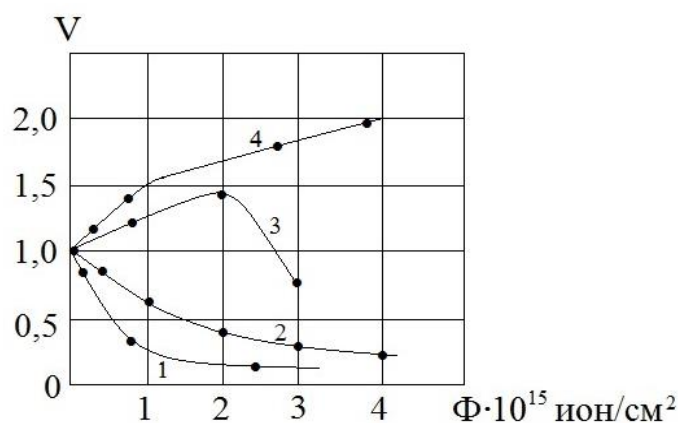


Рис. 2. Зависимость нормированной скорости травления от дозы ионов на «толстых» слоях меди, имплантированных ионами различных элементов:

- 1- Al⁺ (90 кВ) → Cu (12 мкм);
- 2- Ar⁺ (90 кВ) → Cu (12 мкм); 3- Ga⁺ (90 кВ) → Cu (12 мкм);
- 4- P⁺ (90 кВ) → Cu (12 мкм)

Термическое напыление «толстых» слоев меди толщиной 6-12 мкм, часто используемых в ИС СВЧ, осуществлялось на подложки поликора, нагретые до 250 °С в высоком вакууме на установке УРМ.3.273004. Исследовались скорость химического травления и коррозионная стойкость «толстых» слоев меди, модифицированных ионами аргона (табл. 1), ионами Al^+ , Ga^+ , P^+ (рис.2).

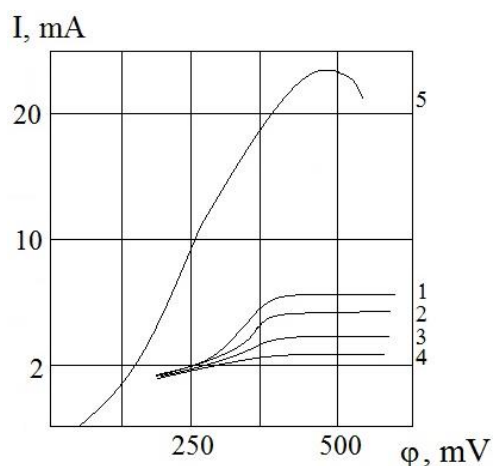


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые на исходных (5) и ионно-модифицированных (Ar^+ , 75 кВ, 5000 мкКл/см²; $Ar^+ + N_2^+$, 100+60 кВ, 1000+5000 мкКл/см²) слоях меди (1-4) толщиной 12 мкм

Как следует из анодных потенциодинамических кривых (рис. 3), ионно-лучевое модифицирование (ИЛМ) приводит к сильному торможению процесса растворения, кривые 1-4 иллюстрируют разброс данных на различных образцах с уменьшением максимальных токов растворения почти на порядок. При этом начальный участок области активного растворения смещается в электроотрицательную область ~на 200 мВ. По данным оптических исследований, выполненных в нескольких анодных циклах, анодное растворение имплантированных слоев протекало лишь на дефектах поверхности при отсутствии процесса коррозии на основной площади образцов. Это позволяет ожидать, что уменьшение микронеоднородности поверхности имплантированных слоев, связанной, в первую очередь, с наличием пылевых частиц при облучении, позволит в еще большей степени повысить коррозионную стойкость ионно-модифицированных слоев. При этом наличие

протяженного плато в области активного растворения свидетельствует об изменении кинетики растворения меди по механизму пор.

Таким образом, ИЛМ приводит к значительному повышению коррозионной стойкости (КС) меди в отсутствие сильных окислителей из-за торможения анодного растворения и превращения сопряженной реакции катодного восстановления кислорода. Процесс коррозии исследованных ИЛМ слоев локализуется на дефектах поверхности, в первую очередь, необлученных микроучастках, связанных с присутствием пыли.

Эти результаты согласуются с данными, полученными после ИЛМ на других металлах. Так, электрохимические испытания имплантированных слоев хрома в однородном растворе серной кислоты свидетельствовали об изменении скорости катодного процесса (более, чем на порядок), пропорциональном Φ и зависящим от вида ионов (рис.4).

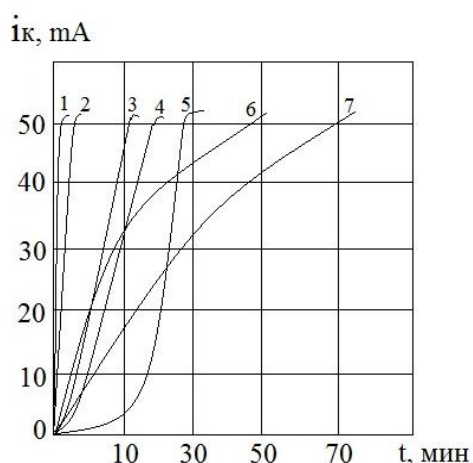


Рис.4. Катодное растворение слоев хрома

при потенциале φ ($U_{уск}=75$ кВ):

1- исходный слой; 2,3- Ag^+ ; 4,5- N_2^+ . ($\Phi=10^{16}$ ион/см²); $\varphi=0,6$ (2);
1,2 (3,4,6); 1,8 (5,7) В

Наиболее сильное уменьшение скорости растворения наблюдалось на начальной стадии; пониженной оказалась и скорость объемного травления образцов. На повышение коррозионной стойкости имплантированных металлов указывают зависимости токов анодного растворения i_a от времени протекания электрохимического процесса (рис. 5), причем их качественно одинаковый вид

для немодифицированных и модифицированных образцов свидетельствует о неизменности механизма электрохимического растворения.

По данным оптических исследований процесс растворения происходит по механизму образования пор. Область максимума i_{amax} (t_{max}) соответствовала частичному стравливанию слоя, при больших t $i_a \rightarrow 0$ из-за полного растворения металла.

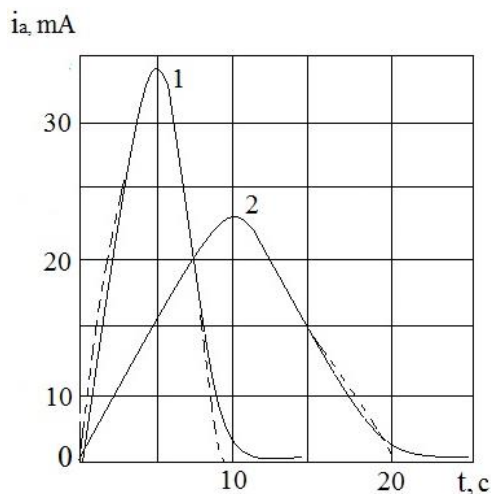


Рис.5. Кинетика анодного растворения слоев хрома при потенциале $\varphi=1,22$ В (1- исходный слой)

Электронно-микроскопические исследования толстых (до 12 мкм) слоев меди, выполненные на МРЭМ-200 подтвердили данные, полученные на тонких слоях меди, ИЛМ приводит к укрупнению поверхностных структур, пропорциональному дозе ионно-лучевого модифицирования. По рентгеновским дифрактограммам установлена поликристаллическая мелкодисперсная структура поверхности исследовавшихся слоев.

4. Заключение

Установлена возможность применения ионно-лучевого модифицирования для эффективного подавления химической активности «толстой» (12мкм) меди. Высказана гипотеза использования ионно-модифицированной меди в качестве аналога золота в приборах микроэлектроники СВЧ.

Важным для технологических применений ионно-лучевой пассивации является обеспыливание поверхности изделий в процессе ионного облучения, так как непроницаемые для ионов пылевые частицы приводят при химическом

травлении покрытий к возникновению многочисленных протравов и пор. Для решения этой задачи при высоком общем уровне электронной гигиены, необходимо применять имплантацию более высокоэнергетических ионов, многократную ИЛМ имплантацию, импульсную вибрацию в процессе имплантации.

Литература

1. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлах. // Поверхность. Сер. Физика, химия, механика, 1982. №4. С.27-50.
2. Дорфман В.Ф., Севастьянов Б.В., Козейкин Б.В. О влиянии бомбардировки на химическую активность металлических пленок. // Микроэлектроника, 1982. Т.11. Вып.4. С. 349-356.
3. Перинская И.В., Перинский В.В. Ионно-лучевая пассивация меди. // Технология металлов, 2008. № 11. С. 31-34.
4. Перинский В.В., Лясников В.Н., Перинская И.В. Наноструктурная пассивация поверхности меди имплантацией ускоренных ионов с целью замены золота в составе изделий электронной техники. // Сборник V Саратовского Салона изобретений, инноваций и инвестиций (8-10.02.2010). Саратов: СГТУ, 2010. С.32.
5. Перинская И.В., Перинский В.В. Полиморфные превращения в металлах, стимулированные ионно-лучевой обработкой. // Технология металлов, 2012. № 9. С. 45-47.
6. Виноградов А.В., Нефедов В.И., Урусов В.С., Жаворонков Н.М. Рентгеноэлектронное исследование лунного реголита из морей Изобилия и Спокойствия. // ДАН СССР. 1971. Т. 201. № 4. С. 957.

Для цитирования:

И. В. Перинская, В. В. Перинский. Исследование электрохимических характеристик ионно-модифицированной меди для элементов ИС СВЧ. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. №1. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/jan19/7/text.pdf>
DOI 10.30898/1684-1719.2019.1.7